

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

(11) Publication number:

(11) Numéro de publication:

**0 861 208**

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die  
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

**WO 97/18165** (art.158 des EPÜ).

International application published by the World  
Intellectual Property Organisation under number:

**WO 97/18165** (art.158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation  
Mondiale de la Propriété sous le numéro:

**WO 97/18165** (art.158 de la CBE).

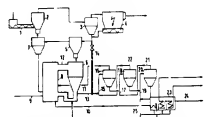
PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C01F 7/44</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/18165 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Mai 1997 (22.05.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04764 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. November 1996 (02.11.96) (30) Prioritätsdaten: 195 42 309.7 14. November 1995 (14.11.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Hans, Werner [DE/DE]; Hasselhorstweg 9, D-60599 Frankfurt am Main (DE). RAHN, Martin [DE/DE]; Zehn Morgenstrasse 31, D-60433 Frankfurt am Main (DE). STOCKHAUSEN, Werner [DE/DE]; An der Bleiche 4, D-61118 Bad Vilbel (DE). WERNER, Dietrich [DE/DE]; Lindenweg 13, D-64409 Messel (DE). HIRSCH, Martin [DE/DE]; Am Vogelschutz 5, D-61381 Friedrichsdorf (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT; Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, SK, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALUMINIUM OXIDE FROM ALUMINIUM HYDROXIDE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALUMINIUMOXID AUS ALUMINIUMHYDROXID (57) Abstract A process for producing water-free aluminium oxide from aluminium hydroxide in a circulating fluidised bed comprising a fluidised bed reactor (8), separator (6) and return flow line involves the following steps: the aluminium hydroxide is fed into the gas-side second stage of a two-stage suspension pre-heater (2) operated by the waste gases from the fluidised bed reactor (8) of the circulating fluidised bed and at least partially dewatered; dewatered aluminium hydroxide from the second stage of the suspension pre-heater (2) is fed into the gas-side first stage of a suspension pre-heater (5) operated by the waste gases from the fluidised bed reactor (8) of the circulating fluidised bed, further dewatered and then fed into the circulating fluidised bed which is operated by oxygen-containing fluidisation gas (10) indirectly heated in a subsequent cooling stage by the aluminium oxide produced and by oxygen-containing directly heated secondary gas (11) fed in at a higher level. The temperature in the circulating fluidised bed is set at between 850 and 1000 °C. The aluminium oxide removed from the circulating fluidised bed is mixed for at least two minutes with 10 to 25 wt.-% of the partially dewatered aluminium hydroxide yielded by the solid-side first stage of the suspension pre-heater (2) and led past the circulating fluidised bed as a by-pass. The mixed material is then cooled in a multistage suspension cooler (15, 16, 17, 18, 19, 20), heating secondary gas (11), and then in the fluidised bed cooler (23), indirectly heating fluidisation gas (10).</p> 		

### (57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Aluminiumoxid aus Aluminiumhydroxid in einer aus Wirbelschichtreaktor (8), Abscheider (6) und Rückföhrleitung gebildeten zirkulierenden Wirbelschicht, bei dem man das Aluminiumhydroxid in die gasseitig zweite Stufe eines mit den Abgasen des Wirbelschichtreaktors (8) der zirkulierenden Wirbelschicht betriebenen zweistufigen Suspensionsvorwärmers (2) einträgt und mindestens teilweise entwässert, entwässertes Aluminiumhydroxid aus der zweiten Stufe des Suspensionsvorwärmers (2) in die gasseitig erste Stufe eines mit den Abgasen des Wirbelschichtreaktors (8) der zirkulierenden Wirbelschicht betriebenen Suspensionsvorwärmers (5) einträgt und weiter entwässert und anschließend der zirkulierenden Wirbelschicht zuföhrt, die mit in einer nachfolgenden Kühlstufe durch das erzeugte Aluminiumoxid indirekt erhitzt, sauerstoffhaltigen Fluidisierungsgas (10) und direkt erhitztem, in einer höheren Ebene zugeföhrt sauerstoffhaltigen Sekundärgas (11) betrieben wird, stellt man die Temperatur in der zirkulierenden Wirbelschicht auf einen Wert im Bereich von 850 bis 1000 °C ein. Das der zirkulierenden Wirbelschicht entnommene Aluminiumoxid wird mit 10 bis 25 Gew.-% des aus der feststoffseitig ersten Stufe des Suspensionsvorwärmers (2) austretenden, teilweise entwässerten, an der zirkulierenden Wirbelschicht als By-pass vorbeigeföhrt Aluminiumhydroxids für die Dauer von mindestens 2 min. vermischt, das vermischte Material zunächst in einem mehrstufigen Suspensionskühler (15, 16, 17, 18, 19, 20) unter Aufheizung von Sekundärgas (11) und anschließend im Wirbelschichtkühler (23) unter indirekter Aufheizung von Fluidisierungsgas (10) geköhlt.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Gambia	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid aus  
Aluminiumhydroxid

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Aluminiumoxid aus Aluminiumhydroxid in einer aus Wirbelschichtreaktor (8), Abscheider (6) und Rückführleitung gebildeten zirkulierenden Wirbelschicht, bei dem man das Aluminiumhydroxid in die gasseitig zweite Stufe eines mit den Abgasen des Wirbelschichtreaktors (8) der zirkulierenden Wirbelschicht betriebenen zweistufigen Suspensionsvorwärmer (2) einträgt und mindestens teilweise entwässert, entwässertes Aluminiumhydroxid aus der zweiten Stufe des Suspensionsvorwärmer (2) in die gasseitig erste Stufe eines mit den Abgasen des Wirbelschichtreaktors (8) der zirkulierenden Wirbelschicht betriebenen Suspensionsvorwärmer (5) einträgt und weiter entwässert und anschließend der zirkulierenden Wirbelschicht zuführt, die mit in einer nachfolgenden Kühlstufe durch das erzeugte Aluminiumoxid indirekt erhitztem, sauerstoffhaltigen Fluidisierungsgas (10) und direkt erhitztem in einer höheren Ebene zugeführtem sauerstoffhaltigem Sekundärgas (11) betrieben wird, wobei die indirekte Aufheizung des Fluidisierungsgases in einem Wirbelschichtkühler (23) erfolgt. Ein derartiges Verfahren ist in DE-A-1592140 beschrieben.

Gegenüber den bis dahin üblichen Drehrohrofenverfahren und Verfahren in der sogenannten klassischen Wirbelschicht zeichnet

sich das eingangs genannte Verfahren insbesondere durch günstige Wärmeverbrauchsahlen aus, die je nach Qualität des erzeugten Aluminiumoxids mit ca. 720 bis 800 kcal/kg deutlich unter denen für z.B. Drehrohrverfahren typischen Werten von 1000 bis 1100 kcal/kg liegen. Diese Werte werden zum einen in Folge einer nachstöchiometrischen Verbrennung des Brennstoffes und der weitestgehenden Ausnutzung der Abwärme der Abgase, die die Calzinierzone verlassen, zur Vortrocknung und Teilentwässerung erreicht. Zum anderen leistet die Rückführung der Calzinatwärme in die Calzinierzone in Form von im Wirbelschichtkühler aufgeheizten Fluidisierungs- und Sekundärgases einen erheblichen Beitrag zur Verringerung der Wärmeverbrauchsahlen. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß durch die gestufte Verbrennung, nämlich zunächst nur mit Fluidisierungsluft understöchiometrisch im Bereich hoher Dispersionsdichte, dann in Gegenwart von Sekundärluft stöchiometrisch bzw. geringfügig überstöchiometrisch im Bereich niedriger Suspensionsdichte Überhitzungen, die sich auf die Qualität des Verfahrenserzeugnisses nachteilig auswirken, mit Sicherheit vermieden werden.

Nachteilig bei dem zuvor beschriebenen Verfahren ist, daß es bei den im allgemeinen für notwendig erachteten hohen Calziniertemperaturen von 1000 bis 1100°C Schwierigkeiten bereitet, die Produktwärme im eigentlichen Calzinierprozeß nutzbar zu machen. Entweder sind die zur ausreichenden Produktkühlung erforderlichen Gasströme so groß, daß sie im Calzinierprozeß nicht vollständig einsetzbar sind oder aber ist -bei Kühlung gegen die im Calzinierprozeß erforderlichen Gasströme- die Kühlung des Produktes nicht ausreichend. Schließlich haben sich in jüngerer Zeit die an das fertig calzinierte Aluminiumoxid gestellten Qualitätsanforderungen geändert. Gefragt ist insbesondere ein Aluminiumoxid mit sandiger Qualität, daß heißt hohem gamma-Oxid-Anteil. Die veränderten Anforderungen machen eine erhebliche Veränderung der Prozeßführung notwendig.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Aluminiumoxid aus Aluminiumhydroxid bereitzustellen, daß den geänderten Anforderungen an die Oxidqualität gerecht wird und insbesondere mit einem minimalen Wärmeverbrauch verbunden ist.

Die Aufgabe wird gelöst, in dem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Temperatur in der zirkulierenden Wirbelschicht auf einen Wert im Bereich von 850 bis 1000°C einstellt, das der zirkulierenden Wirbelschicht entnommene Aluminiumoxid mit 10 bis 25 Gew.% des aus der feststoffseitig ersten Stufe des Suspensionsvorwärmers (2) austretenden teilweise entwässerten Aluminiumhydroxids für die Dauer von mindestens 2 min. vermischt, das vermischte Material zunächst in einem mehrstufigen Suspensionskühler (15, 16, 17, 18, 19, 20) unter Aufheizung von Sekundärgas (11) und anschließend im Wirbelschichtkühler (23) unter indirekter Aufheizung von Fluidisierungs gas (10) kühlt.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte System der zirkulierenden Wirbelschicht besteht aus einem Wirbelschichtreaktor, einem Abscheider zum Abscheiden von Feststoff aus der aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragenen Suspension - im allgemeinen einem Rückführzyklon - und einer Rückführleitung für den abgeschiedenen Feststoff in den Wirbelschichtreaktor. Das Prinzip der zirkulierenden Wirbelschicht zeichnet sich dadurch aus, daß im Unterschied zur "klassischen" Wirbelschicht, bei der eine dichte Phase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindlichen Gasraum getrennt ist, Verteilungszustände ohne definierte Grenzschicht vorliegen. Ein Dichtesprung zwischen dichter Phase und darüber befindlichem Staubraum ist nicht vorhanden, jedoch nimmt innerhalb des Reaktors die Feststoffkonzentration von unten nach oben ab. Aus dem oberen Teil des Reaktors wird eine Gas-Feststoffsuspension ausgetragen. Bei der Definition der

Betriebsbedingung über die Kennzahlen von Froude und Archimedes ergeben sich folgende Bereiche:

$$0,1 \leq \frac{3}{4} \cdot Fr^2 \cdot \frac{\rho_k}{\rho_g} \leq 10,$$

$$\rho_k - \rho_g$$

bzw.

$$0,01 \leq Ar \leq 100,$$

wobei

$$Ar = \frac{d_k^3 \cdot g \cdot (\rho_k - \rho_g)}{\rho_g \cdot \nu^2} \quad \text{und}$$

$$Fr^2 = \frac{u^2}{g \cdot d_k}$$

sind.

Es bedeuten:

- u die relative Gasgeschwindigkeit in m/sec.
- Ar die Archimedes-Zahl
- Fr die Froude-Zahl
- $\rho_g$  die Dichte des Gases in kg/m<sup>3</sup>
- $\rho_k$  die Dichte des Feststoffteilchens in kg/m<sup>3</sup>
- $d_k$  den Durchmesser des kugelförmigen Teilchens in m
- $\nu$  die kinematische Zähigkeit in m<sup>2</sup>/sec.
- g die Gravitationskonstante in m/sec.<sup>2</sup>

Die Vermischung der Feststoffströme, die einerseits über den By-pass aus dem feststoffseitig ersten Suspensionsvorwärmer herrühren und andererseits aus der zirkulierenden Wirbelschicht stammen, für die Dauer von mindestens 2 min. ist verfahrenswesentlich. Denn nur dann ist eine hinreichende Abspaltung des chemisch gebundenen Wassers, das im mindestens teilweise entwässerten Aluminiumhydroxid noch enthalten ist und damit die Erzielung eines hinreichend niedrigen Glühverlustes gewährleistet. Die Vermischung der Feststoffströme erfolgt besonders vorteilhaft durch Verwirbelung mit dem beim Vermischen entstehenden Wasserdampf.

Die Wirbelgasgeschwindigkeit oberhalb der Sekundärgaszuführung beträgt im allgemeinen 7 bis 10 m/sec.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, den Druckverlust im Wirbelschichtreaktor, der eine Funktion des Feststoffinhaltes ist, auf  $< 100$  mbar einzustellen.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, das aus der gasseitig zweiten Stufe des Suspensionsvorwärmers austretende teilweise entwässerte Aluminiumhydroxid in einem dem Elektrofilter vorgeschalteten Abscheider abzutrennen.

Schließlich ist es entsprechend einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung vorteilhaft, die Schlußkühlung des erzeugten Aluminiumoxids durch mehrstufige Wirbelkühlung durchzuführen, wobei jeweils durch indirekten Wärmeaustausch in der ersten Stufe das Fluidisierungsgas für den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht und in den nachfolgenden Stufen ein flüssiges Wärmeträgermedium erhitzt wird. Hierdurch läßt sich die zur Kalzinatkühlung eingesetzte Luftmenge in einfachster Weise an den Fluidisierungsluftbedarf des Wirbelschichtreaktors der zirkulierenden Wirbelschicht anpassen.



Der herausragende Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß man den Calzinierprozeß einschließlich Vorwärmung und Kühlung in einfachster Weise dem jeweiligen Qualitätsanforderungen anpassen kann. Denn im allgemeinen ist es üblich, daß eine bestimmte Produktqualität hinsichtlich BET-Oberfläche, Glühverlust und alpha-Oxid gefordert ist. Hieraus ergibt sich die in der zirkulierenden Wirbelschicht einzustellende Reaktionstemperatur und die als By-pass an der zirkulierenden Wirbelschicht vorbeizuführende, lediglich entwässerte Aluminiumhydroxidmenge. Das bedeutet, daß mit steigender BET-Oberfläche sowohl die Calziniertemperatur in der zirkulierenden Wirbelschicht als auch die By-pass-Menge für Aluminiumhydroxid in Richtung auf die unteren beanspruchten Grenzwerte einzustellen ist. Umgekehrt sind mit sinkender BET-Oberfläche die vorgenannten Werte in Richtung der oberen beanspruchten Grenzwerte zu verschieben. Bei zulässigem höheren Glühverlust kann die By-pass-Menge für Aluminiumhydroxid bei sonst konstanten Betriebsbedingungen, insbesondere bei konstanter Calziniertemperatur, weiter innerhalb der beanspruchten Grenzen erhöht werden. Dadurch ist eine weitere Reduktion der Wärmeverbrauchszeit erreichbar.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in einer Wärmeverbrauchszeit, die -in Abhängigkeit von der Qualitätsanforderung, die an das erzeugte Aluminiumoxid gestellt ist- deutlich unter den bislang üblichen Werten liegt.

Die Erfindung wird anhand der Figur und des Ausführungsbeispiels beispielsweise und näher erläutert.

Die Figur stellt ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens dar.

Das filterfeuchte Aluminiumhydroxid wird mittels einer Förderschnecke (1) in den gasseitig zweiten Suspensionsvorwärmer (2) eingetragen und von dem aus dem gasseitig ersten Suspensionsvorwärmer (5) kommenden Abgasstrom erfaßt.

Anschließend wird der Gas-Materialstrom in dem nachfolgenden Zyklonabscheider (3) getrennt. Das aus dem Zyklonabscheider (3) austretende Abgas wird zur Entstaubung einer elektrostatischen Gasreinigung (4) und schließlich einem Kamin (nicht dargestellt) zugeleitet.

Der aus dem Zyklonabscheider (3) und der elektrostatischen Gasreinigung austretende Feststoff gelangt anschließend mittels einer Dosiervorrichtung zum überwiegenden Teil in den Suspensionsvorwärmer (5), zum kleineren Teil in die By-pass-Leitung (14). Im Suspensionsvorwärmer (5) wird der Feststoff von dem aus dem Rückführzyklon (6) der zirkulierenden Wirbelschicht austretenden Abgas erfaßt und weiter entwässert bzw. dehydratisiert. Im Abscheidezyklon (7) tritt wiederum eine Trennung des Gas-Material-Stromes ein, wobei das entwässerte Material in den Wirbelschichtreaktor (8) und das Abgas in den oben erwähnten Suspensionsvorwärmer (2) geleitet werden.

Die Zuführung des zur Calzination erforderlichen Brennstoffes erfolgt über Leitung (9), die in geringer Höhe über dem Rost des Wirbelschichtreaktors (8) angeordnet ist. Die zur Verbrennung erforderlichen sauerstoffhaltigen Gasströme werden über Leitung (10) als Fluidisierungsgas und über Leitung (11) als Sekundärgas zugeführt. Infolge der Gaszuführung in Form von Fluidisierungsgas und Sekundärgas stellt sich im unteren Reaktorbereich zwischen Rost und Sekundärgaszuführung (11) eine vergleichsweise hohe Suspensionsdichte, oberhalb der Sekundärgaszuführung (11) eine vergleichsweise geringe Suspensionsdichte ein.

Die Gas-Feststoff-Suspension tritt über die Verbindungsleitung (12) in den Rückführzyklon (6) der zirkulierenden Wirbelschicht ein, in dem eine neuerliche Trennung von Feststoff und Gas erfolgt. Der über Leitung (13) aus dem Rückführzyklon (6) austretende Feststoff wird mit einem Teil des aus dem Zyklon (3) und der elektrostatischen Gasreinigung stammenden Feststoffes, der über Leitung (14) herangeführt wird, vermischt und dem

ersten aus Steigleitung (15) und Zyklonabscheider (16) gebildeten Suspensionskühler zugeleitet. Das Abgas des Zyklonabscheiders (16) gelangt über Leitung (11) in den Wirbelschichtreaktor (8), der Feststoff in den aus Steigleitung (17) und Zyklonabscheider (18) gebildeten zweiten Suspensionskühler und schließlich in den aus Steigleitung (19) und Zyklonabscheider (20) gebildeten dritten Suspensionskühler. Der Gasfluß durch die einzelnen Suspensionskühler erfolgt im Gegenstrom zum Feststoff über die Leitungen (21) und (22). Nach dem Verlassen des letzten Suspensionskühlers erfährt das erzeugte Aluminiumoxid eine Schlußkühlung in dem mit drei Kühlkammern ausgestatteten Wirbelschichtkühler (23). In dessen erster Kammer erfolgt eine Aufheizung des dem Wirbelschichtreaktor (8) zugeführten Fluidisierungsgases, in den nachgeschalteten zwei Kammern eine Kühlung gegen ein Wärmeträgermedium, vorzugsweise Wasser, das im Gegenstrom geführt wird. Das Aluminiumoxid tritt schließlich über Leitung (24) aus.

Beispiel:

Mit Hilfe der Förderschnecke (1) werden dem gasseitig zweiten Suspensionsvorwärmer (2) 126360 kg/h Aluminiumhydroxid mit 7 Gew.% mechanisch gebundenem Wasser zugeführt. Durch das aus dem Zyklonabscheider (7) mit einer Temperatur von 306°C herangeführte Abgas erfolgt eine erste Trocknung. Der Feststoff wird nach Abscheidung im Zyklonabscheider (3) im Suspensionsvorwärmer (5) einer weiteren Trocknung und Entwässerung mit den aus dem Rückführzyklon (6) der zirkulierenden Wirbelschicht herangeführten Abgasen einer Temperatur von 950°C unterworfen. Das aus dem letzten Zyklonabscheider (3) austretende Abgas wird anschließend im Elektrofilter (4) entstaubt und dem Kamin zugeführt. Seine Menge beträgt 132719 Nm<sup>3</sup>/h. Der im Zyklonabscheider (7) anfallende

Feststoff wird schließlich in den Wirbelschichtreaktor (8) der zirkulierenden Wirbelschicht eingetragen.

Die zirkulierende Wirbelschicht wird bei einer Temperatur von 950°C betrieben. Ihr werden über Leitung (9) 5123 kg/h Heizöl, über Leitung (11) 60425 Nm<sup>3</sup>/h Sekundärluft und über Leitung (10) 12000 Nm<sup>3</sup>/h Fluidisierungsluft zugeführt. Die Fluidisierungsluft besitzt eine Temperatur von 188°C, die Sekundärluft eine solche von 525°C. Es verlassen die zirkulierende Wirbelschicht ein Gasstrom in einer Menge von 98631 Nm<sup>3</sup>/h mit einem Sauerstoffgehalt von 2,23 Vol.%, der dem Suspensionsvorwärmer (5) und (2) zugeleitet wird, sowie ein Feststoff mit 66848 kg/h. Dieser über Leitung (13) abgeführte Feststoffstrom wird vor dem Eintritt in die Steigleitung (15) des ersten Suspensionskühlers mit 15262 kg/h Feststoff, der über Leitung (14) herangeführt wird, unter Einstellung einer Mischtemperatur von 608°C vermischt. Nach Durchlaufen der Steigleitung (15) gelangt die Gas-Feststoff-Suspension in den Zyklonabscheider (16) und von dort in die nachfolgenden aus den Steigleitungen (17) bzw. (19) und Zyklonabscheidern (18) bzw. (20) gebildeten Suspensionskühlern. In den drei Suspensionskühlern erfolgt eine stufenweise Abkühlung des Feststoffes auf 525°C bzw. 412°C bzw. 274°C. Gleichzeitig heizt sich der dem Wirbelschichtreaktor (8) über Leitung (11) zugeführte Sekundärgasstrom auf eine Temperatur von 525°C auf. Der Betrieb der Suspensionskühler erfolgt mit der direkt aufgeheizten Fluidisierungsluft des nachfolgenden Wirbelschichtkühlers (23) sowie mit über Leitung (25) zugeführter Prozeßluft in einer Menge von 33000 Nm<sup>3</sup>/h.

Die Endkühlung des Feststoffes geschieht im Wirbelschichtkühler (23), dessen erste Kammer mit 7200 Nm<sup>3</sup>/h und dessen 2. und 3. Kammer mit jeweils 7000 Nm<sup>3</sup>/h Fluidisierungsluft beaufschlagt werden. Die in den einzelnen Kammern erzielten Temperaturen des Feststoffes betragen 238°C, 135°C und 83°C. Die in der ersten Kammer des Wirbelschichtkühlers (23) zur Kühlung benutzte Luft in einer Menge von 12000 Nm<sup>3</sup>/h, die dem Wirbelschichtreaktor (8)

als Fluidisierungsluft zugeführt wird, heizt sich dabei durch indirekten Wärmeaustausch auf 188°C auf. In der zweiten und dritten Kühlkammer des Wirbelschichtkühlers (23) erfolgt eine Aufheizung des Kühlwassers, das im Gegenstrom zum Feststoff durch die Kühlkammern in einer Menge von 350000 kg/h geführt wird von 40°C auf 49°C. Die den Wirbelschichtkühler (23) verlassende Fluidisierungsluft hat eine Temperatur von 153°C und fällt in einer Menge von 21200 Nm<sup>3</sup>/h an. Sie wird -wie vorstehend erwähnt- in die Suspensionskühlung eingetragen. Den Wirbelschichtkühler (23) verlassen 77111 kg/h Aluminiumoxid mit einem Glühverlust von 0,5 % und einer BET-Oberfläche von 70 m<sup>2</sup>/g.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Aluminiumoxid aus Aluminiumhydroxid in einer aus Wirbelschichtreaktor (8), Abscheider (6) und Rückführleitung gebildeten zirkulierenden Wirbelschicht, bei dem man das Aluminiumhydroxid in die gasseitig zweite Stufe eines mit den Abgasen des Wirbelschichtreaktors (8) der zirkulierenden Wirbelschicht betriebenen zweistufigen Suspensionsvorwärmer (2) einträgt und mindestens teilweise entwässert, entwässertes Aluminiumhydroxid aus der zweiten Stufe des Suspensionsvorwärmer (2) in die gasseitig erste Stufe eines mit den Abgasen des Wirbelschichtreaktors (8) der zirkulierenden Wirbelschicht betriebenen Suspensionsvorwärmer (5) einträgt und weiter entwässert und anschließend der zirkulierenden Wirbelschicht zuführt, die mit in einer nachfolgenden Kühlstufe durch das erzeugte Aluminiumoxid indirekt erhitztem, sauerstoffhaltigen Fluidisierungs gas (10) und indirekt erhitztem in einer höheren Ebene zugeführtem sauerstoffhaltigem Sekundärgas (11) betrieben wird, wobei die indirekte Aufheizung des Fluidisierungs gases in einem Wirbelschichtkühler (23) erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur in der zirkulierenden Wirbelschicht auf einen Wert im Bereich von 850 bis 1000°C einstellt, das der zirkulierenden Wirbelschicht entnommene Aluminiumoxid mit 10 bis 25 Gew.% des aus der feststoffseitig ersten Stufe des Suspensionsvorwärmers (2) austretenden teilweise entwässerten, an der zirkulierenden Wirbelschicht als By-pass vorbeigeführtem Aluminiumhydroxids für die Dauer von mindestens 2 min. vermischt, das vermischte Material zunächst in einem mehrstufigen Suspensionskühler (15,16,17,18,19,20) unter Aufheizung von Sekundärgas (11) und anschließend im Wirbelschichtkühler (23) unter indirekter Aufheizung von Fluidisierungs gas (10) kühlt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Druckverlust im Wirbelschichtreaktor (8) auf  $< 100$  mbar einstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus der gasseitig zweiten Stufe des Suspensionsvorwärmers (2) austretende mindestens teilweise entwässerte Aluminiumhydroxid in einem dem Elektrofilters (4) vorgeschalteten Abscheider (3) trennt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schlußkühlung des erzeugten Aluminiumoxids durch mehrstufige Wirbelkühlung durchführt, wobei jeweils durch indirekten Wärmeaustausch in der ersten Stufe das Fluidisierungsgas (10) für den Wirbelschichtreaktor (8) der zirkulierenden Wirbelschicht und in den nachfolgenden Stufen ein flüssiges Wärmeträgermedium erhitzt wird.

1/1

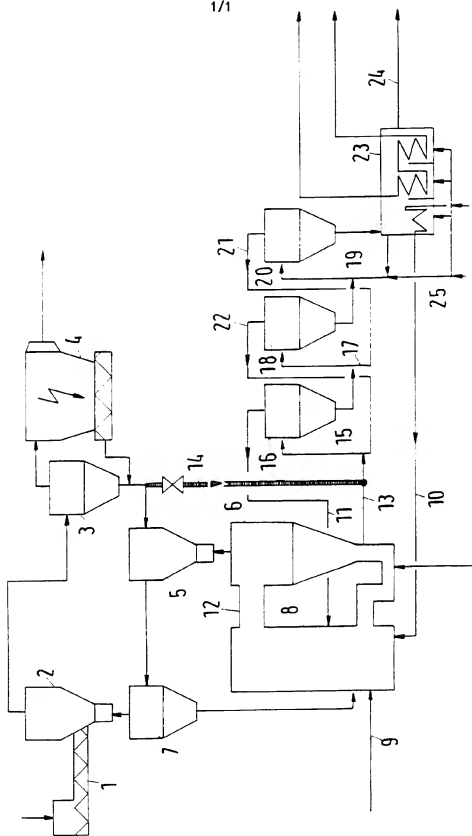


Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 96/04764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C01F7/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB,A,2 019 369 (SMITH & CO AS F L) 31 October 1979 see page 3, line 98 - line 107; claim 10; figure 2 ---	1-4
Y	FR,A,2 313 120 (METALLGESELLSCHAFT AG) 31 December 1976 see the whole document ---	1-4
Y	FR,A,1 559 441 (METALLGESELLSCHAFT) 7 March 1969 see the whole document & DE,A,15 92 140 (METALLGESELLSCHAFT) cited in the application ---	1-4
A	FR,A,2 032 925 (METALLGESELLSCHAFT) 27 November 1970 see the whole document ---	4
-/-		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority date(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 1997

Date of mailing of the international search report

12.03.97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2300 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.  
PCT/EP 96/04764

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 559 572 (KLOECKNER HUMBOLDT DEUTZ AG) 16 August 1985 see the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 96/04764

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2019369	31-10-79	AU-B- 533515	01-12-83
		AU-A- 4631079	25-10-79
		DE-A- 2916142	31-10-79
		FR-A- 2423445	16-11-79
		GB-A,B 2097903	10-11-82
		JP-A- 54151597	28-11-79
		NL-A- 7903123	23-10-79
		SU-A- 932979	30-05-82
		US-A- 4529579	16-07-85
FR-A-2313120	31-12-76	DE-A- 2524540	23-12-76
		AU-B- 499771	03-05-79
		AU-A- 1295176	20-10-77
		CA-A- 1079032	10-06-80
		GB-A- 1500096	08-02-78
		JP-C- 1246341	25-12-84
		JP-A- 51147478	17-12-76
		JP-B- 59020380	12-05-84
		NL-A,B,C 7604519	07-12-76
		SU-A- 1109041	15-08-84
		US-A- 4076796	28-02-78
FR-A-1559441	07-03-69	DE-A- 1592140	22-10-70
		GB-A- 1143880	
		NL-A,B 6801372	17-12-68
		US-A- 3565408	23-02-71
FR-A-2032925	27-11-70	DE-A- 1909039	27-08-70
		GB-A- 1299264	13-12-72
		NL-A- 7002319	25-08-70
		US-A- 3672069	27-06-72
FR-A-2559572	16-08-85	DE-A- 3405298	05-09-85
		JP-A- 60215523	28-10-85
		US-A- 4671497	09-06-87

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/04764

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C01F7/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations Symbole)  
IPK 6 C01F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB,A,2 019 369 (SMITH & CO AS F L) 31. Oktober 1979 siehe Seite 3, Zeile 98 - Zeile 107; Anspruch 10; Abbildung 2 ---	1-4
Y	FR,A,2 313 120 (METALLGESELLSCHAFT AG) 31. Dezember 1976 siehe das ganze Dokument ---	1-4
Y	FR,A,1 559 441 (METALLGESELLSCHAFT) 7. März 1969 siehe das ganze Dokument & DE,A,15 92 140 (METALLGESELLSCHAFT) in der Anmeldung erwähnt ---	1-4
A	FR,A,2 032 925 (METALLGESELLSCHAFT) 27. November 1970 siehe das ganze Dokument ---	4
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"I" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Februar 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12. 03. 97

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31 70) 340-2040, Tx. 31 651 epn nl,  
Fax (+ 31 70) 340-3016

Bevollmächtigter Beamteter

Zalm, W

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter- nales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04764

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 559 572 (KLOECKNER HUMBOLDT DEUTZ AG) 16.August 1985 siehe das ganze Dokument -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 96/04764

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2019369	31-10-79	AU-B-	533515
		AU-A-	4631079
		DE-A-	2916142
		FR-A-	2423445
		GB-A, B	2097903
		JP-A-	54151597
		NL-A-	7903123
		SU-A-	932979
		US-A-	4529579
FR-A-2313120	31-12-76	DE-A-	2524540
		AU-B-	499771
		AU-A-	1295176
		CA-A-	1079032
		GB-A-	1500096
		JP-C-	1246341
		JP-A-	51147478
		JP-B-	59020380
		NL-A, B, C	7604519
		SU-A-	1109041
		US-A-	4076796
FR-A-1559441	07-03-69	DE-A-	1592140
		GB-A-	1143880
		NL-A, B	6801372
		US-A-	3565408
FR-A-2032925	27-11-70	DE-A-	1909039
		GB-A-	1299264
		NL-A-	7002319
		US-A-	3672069
FR-A-2559572	16-08-85	DE-A-	3405298
		JP-A-	60215523
		US-A-	4671497